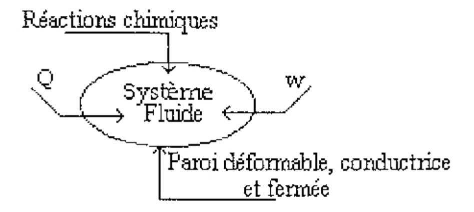
Chapitre 3

APPLICATION DES PRINCIPES FONDAMENTAUX DE LA THERMODYNAMIQUE

I - Equation Fondamentale de Gibbs

1°) Système monophase fermé en équilibre

Considérons un système monophase (fluide par exemple) fermé et évoluant réversiblement ou, ce qui revient au même, en équilibre thermodynamique.



Un tel système est en général bivariant. Autrement dit, on peut définir l'énergie interne U du système en fonction des variables extensives S et V :

$$U = U(S, V)$$

ou de façon symétrique, son entropie S en fonction des variables extensives U et V :

$$S = S(U, V)$$

En considérant par exemple la fonction d'état U, sa différentielle dU est une différentielle totale qui s'écrit :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS \qquad (3.1)$$

C'est une équation qui, à elle seule, permet de caractériser totalement le système et déterminer toutes ses propriétés thermodynamiques, à condition de connaître les dérivées partielles $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$ et $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$.

Ces dérivées partielles, qui sont des variables intensives, en général facilement mesurables comme la pression P, la température T, etc., peuvent être déterminées par application des principes 1 et 2 de la thermodynamique.

- **Selon le premier principe :**

$$dU_t = dU = \delta W + \delta Q$$

Le système étant monophase, la pression est uniforme, il n'y a ni dévalorisation ni dissipation, le système est siège d'opérations réversibles : seules les forces de pression extérieures travaillent :

$$\delta W = -P_e\,.dV = -P.dV\,, \qquad (P_e = P)$$

- **Selon le second principe :**

$$dS = \delta S^e + \delta S^i$$

Le système est siège d'opérations réversibles ($\delta S^i = 0$),

donc : $$dS = \delta S^e = \delta S^q + \delta S^m$$

Le système étant fermé ($dm = 0$), la contribution due au transfert de matière entre le système et l'extérieur est nulle ($\delta S^m = 0$) :

d'où : $$dS = \delta S^q$$

$$dS = \delta S^q = \frac{\delta Q}{T}$$

ou : $$\delta Q = TdS\,,$$

soit : $$dU = -PdV + TdS \qquad (3.2)$$

C'est l'équation fondamentale de Gibbs pour un système monophase fermé en équilibre.

En toute rigueur, cette équation n'est applicable que pour un système monophase, siège d'opérations statiques réversibles. Elle est également applicable à l'état initial et à l'état final d'un système évoluant d'un état d'équilibre 1 à un état d'équilibre 2, même si les états intermédiaires ne sont pas des états d'équilibre, c'est-à-dire même si la transformation est irréversible.

Par extension, cette équation sera applicable à tous les états intermédiaires d'une transformation irréversible, à condition que le système soit en léger déséquilibre.

2°) Système monophase ouvert en équilibre

Dans le cas d'un système ouvert ($dm \neq 0$), la contribution due au transfert de matière entre le système et l'extérieur est non nulle ($\delta S^m \neq 0$), le système est siège d'opérations réversibles ($\delta S^i = 0$), l'expression de δQ sera donc différente de la précédente, et par conséquent celle de dU :

$$dS = \delta S^e + (\delta S^i = 0) = \delta S^e = \delta S^q + \delta S^m$$

soit : $$dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S^m$$

ou : $$\delta Q = TdS - T\delta S^m$$

En fait, pour un système ouvert, l'énergie interne U est fonction non seulement de 2 variables S et V par exemple, mais aussi des masses m_i, respectivement relatives aux différentes substances chimiques qui le composent.

On définit alors l'énergie interne U du système en fonction des variables extensives S et V, et des masses m_i qui le composent :

$$U = U(S, V, m_1, m_2, ...)$$

Ces masses étant cette fois variables, U étant une fonction d'état, il existe donc une relation de la forme :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,m_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,m_i} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial m_1}\right)_{V,S,m_{j\neq 1}} dm_1 + \left(\frac{\partial U}{\partial m_2}\right)_{V,S,m_{j\neq 2}} dm_2 + ...$$

En regroupant les termes $\left(\frac{\partial U}{\partial m_i}\right)_{V,S,m_{j\neq i}}$, on aura :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial m_1}\right)_{V,S,m_{j\neq 1}} dm_1 + \left(\frac{\partial U}{\partial m_2}\right)_{V,S,m_{j\neq 2}} dm_2 + ... = \sum_i \left[\left(\frac{\partial U}{\partial m_i}\right)_{V,S,m_{j\neq i}} dm_i\right]$$

L'expression précédente de dU s'écrit alors :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,m_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,m_i} dV + \sum_i \left[\left(\frac{\partial U}{\partial m_i}\right)_{V,S,m_{j\neq i}} dm_i\right] \qquad (3.3)$$

Les dérivées partielles : $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,m_i}$ et $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,m_i}$ se calculent à m_i constante, comme si le système était fermé et sans réactions chimiques (relation 3.2 valable pour un système fermé) :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,m_i} = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,m_i} = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P$$

Introduisons par ailleurs une nouvelle fonction d'état, appelée **potentiel chimique** μ_i de la substance i, et définie par la relation :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial m_i}\right)_{V,S,m_{j\neq i}} \qquad (3.4)$$

Le potentiel chimique μ_i qui est une fonction d'état intensive introduite par Gibbs, mesure l'influence sur l'énergie interne d'un système monophase quand on enlève ou on introduit dans ce dernier une petite quantité de matière.

Pour un système à plusieurs phases, le potentiel chimique μ_i d'un constituant **i** est le même dans toutes les phases du système en équilibre :

$$\mu_i(\text{phase }1) = \mu_i(\text{phase }2) = \ldots = \mu_i(\text{phase n})$$

En remplaçant par μ_i dans la relation (3.3) :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,m_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,m_i} dV + \sum_i \mu_i dm_i \qquad (3.5)$$

Et finalement :

$$dU = TdS - P.dV + \sum_i \mu_i.dm_i \qquad (3.6)$$

C'est l'équation fondamentale de Gibbs pour un système monophase ouvert, en équilibre. Par la même extension que pour un système fermé, cette équation sera aussi applicable à tous les états intermédiaires d'une transformation irréversible, à condition que le système soit en léger déséquilibre.

Il est à noter que la quantité dm_i qui apparaît dans cette équation représente la variation de masse due, soit aux réactions chimiques à l'intérieur du système, soit aux échanges avec l'extérieur à travers les parois du système. dm_i est donc supérieure ou inférieure à zéro, suivant qu'elle apparaît ou disparaît du système.

Pour un système fermé siège d'une réaction chimique ($dm_i = 0$), il semble à première vue

que l'équation : $dU = TdS - P.dV + \sum_i \mu_i.dm_i$

ne se réduit pas à : $dU = TdS - P.dV$

malgré que le terme : $\sum_i \mu_i.dm_i = 0$.

Cette contradiction n'est qu'apparente car $\sum_i \mu_i.dm_i = A$ représente l'affinité chimique du système qui est nulle lorsque le système est en équilibre chimique.

II- <u>Equations dérivées de l'équation de Gibbs</u>

Pour un système monophase ouvert, l'équation fondamentale de Gibbs a été établie en prenant V, S et m_i comme variables indépendantes. Dans certains cas, il serait intéressant de prendre les variables (P, S et mi), ou (V, T et mi), ou (P, T et mi), etc. Il convient donc d'introduire d'autres fonctions d'état.

a) Potentiel thermodynamique

Pour un système thermodynamique donné, on définit le potentiel thermodynamique par une fonction particulière ϕ qui atteint un minimum à l'équilibre thermodynamique du système, et à partir de laquelle on peut déduire toutes les propriétés du système à l'équilibre.

En général, les réactions chimiques ont lieu sous certaines contraintes comme par exemple à pression et à température constantes, à entropie et à volume constants, etc. Si l'on peut déterminer le potentiel thermodynamique à l'aide de ces variables constantes, appelées « **variables naturelles** », toutes les propriétés thermodynamiques du système peuvent être déterminés : au cours de la réaction, le système verra son potentiel thermodynamique diminuer et à l'équilibre, le potentiel adoptera une valeur minimale permanente.

Les variables conjuguées correspondent à un couple de deux variables vérifiant les propriétés suivantes :

- l'une est intensive et l'autre extensive ;
- leur produit est homogène à une énergie.

Le tableau suivant en donne quelques exemples :

Variable intensive	Variable extensive
La pression	Le volume
La température	L'entropie
La tension	La charge
Le temps	La puissance
La vitesse	La quantité de mouvement
La vitesse angulaire	Le moment cinétique
Le potentiel	La force
L'intensité	Le flux d'induction magnétique
Le potentiel chimique	La quantité de matière

Tableau 3.1 : Quelques exemples de couples des variables conjuguées.

En thermodynamique, (et généralement pour tous les potentiels thermodynamiques), les variables conjuguées jouent un rôle important dans les formes différentielles portant sur l'énergie interne U, l'enthalpie H, l'énergie libre F et l'enthalpie libre G. Ces différentes fonctions d'état s'expriment comme le produit de deux variables conjuguées.

b) Potentiels thermodynamiques usuels

Différents potentiels thermodynamiques correspondant aux différents jeux de variables naturelles sont utilisées. Les quatre potentiels thermodynamiques les plus couramment utilisés en fonction des variables naturelles P, V, S, T, et $\{m_i\}$ sont :

- l'énergie interne : $U\,(V, S, \{m_i\})$;
- l'enthalpie : $H\,(P, S, \{m_i\}) = U + PV$;
- l'énergie libre de Helmholtz : $F\,(V, T, \{m_i\}) = U - TS$;
- l'enthalpie libre de Gibbs : $G\,(P, T, \{m_i\}) = H - TS$.

En différentiant et en tenant compte de l'équation fondamentale de Gibbs, nous aurons :

$$\begin{cases} dU = -P.dV + T.dS + \sum_i \mu_i.dm_i & (J) \\ dH = V.dP + T.dS + \sum_i \mu_i.dm_i & (J) \\ dF = -P.dV - S.dT + \sum_i \mu_i.dm_i & (J) \\ dG = V.dP - S.dT + \sum_i \mu_i.dm_i & (J) \end{cases}$$

Ainsi, le potentiel chimique μ_i peut s'exprimer à l'aide d'autres définitions équivalentes suivantes :

$$\mu_i \left(\frac{\partial U}{\partial m_i}\right)_{V,S,m_{j\neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial m_i}\right)_{P,S,m_{j\neq i}} = \left(\frac{\partial F}{\partial m_i}\right)_{V,T,m_{j\neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial m_i}\right)_{P,T,m_{j\neq i}}$$

Pour un système fermé, en divisant par $\sum_i m_i = m$, nous aurons les équations fondamentales de Gibbs suivantes, rapportées à l'unité de masse :

$$\begin{aligned} du &= -P.dv + T.ds & (J/kg) \\ dh &= v.dP + T.ds & (J/kg) \\ df &= -P.dv - s.dT & (J/kg) \\ dg &= v.dP - s.dT & (J/kg) \end{aligned}$$

Remarque :

Dès que l'une des fonctions d'état est connue avec 2 variables convenablement choisies, toutes les autres s'en déduisent.

Exemple : Si on connaît $g\,(P,T)$, on calcule v et s selon :

$$v = \left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_T \qquad \text{et} \qquad s = \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_P$$

Puis on déduit u, h et f à partir de :

$$\begin{aligned} h &= g + T.s \\ u &= h - P.v \\ f &= u - T.s \end{aligned}$$

III- Equations fondamentales d'un système fermé monophase

A partir des expressions du premier et du second principe de la thermodynamique, nous dégageons les relations fondamentales pour un système monophase fermé.

En utilisant les grandeurs massiques, le premier principe s'écrit :

$$du_t = du + d\left(\frac{c^2}{2}\right) + gdZ = \delta q + \delta w$$

Selon le second principe, nous avons les relations :

$$\delta s^q = \frac{\delta q}{T},\ \delta s^m = 0,\ \delta s^r = \frac{\delta r}{T},\ \delta s^t = 0,\ \delta s^j = 0$$

$$\Rightarrow \qquad ds = \frac{\delta q}{T} + \frac{\delta r}{T} \text{ ou } Tds = \delta q + \delta r\,.$$

$r = \dfrac{R}{m}$ est la dissipation massique.

D'autre part, l'équation fondamentale massique de Gibbs, pour un système monophase fermé en équilibre, s'écrit :

$$du = -Pdv + Tds\,.$$

En utilisant les 3 relations précédentes :

$$du + d\left(\frac{c^2}{2}\right) + gdZ = \delta q + \delta w \qquad (3.7)$$

$$Tds = \delta q + \delta r \qquad (3.8)$$

$$du = -Pdv + Tds \qquad (3.9)$$

On obtient :

(3.9) dans (3.7) $\rightarrow$ $$-Pdv + Tds + d\left(\frac{c^2}{2}\right) + g\,dZ = \delta q + \delta w \qquad (3.10)$$

(3.8) dans (3.10) $\rightarrow$ $$-Pdv + \delta q + \delta r + d\left(\frac{c^2}{2}\right) + g\,dZ = \delta q + \delta w$$

$$\rightarrow \qquad -\delta w + d\left(\frac{c^2}{2}\right) + g\,dZ + \delta r = Pdv \qquad (3.11)$$

D'où les équations fondamentales d'un système fermé monophase :

$-\delta w + d\left(\frac{c^2}{2}\right) + gdZ + \delta r$	$= Pdv$
	$= -du + \delta q + \delta r$
	$= -du + Tds$

Ces relations sont aussi valables pour un système à deux phases, constitué par une seule substance chimique, les deux phases étant en équilibre.

Exemple : l'eau pure à l'état de vapeur humide.

IV- Facteurs thermiques et calorifiques. Chaleurs spécifiques

✓ **Facteurs thermiques :**

On appellera facteur thermique toute grandeur sans dimension dont la définition ne fait intervenir que les fonctions d'état thermiques P, V et T. Nous en définissons trois :

- **le facteur thermique isochore α_v :** $\alpha_v = \frac{P}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v$
- **le facteur thermique isobare β_p :** $\beta_p = \frac{V}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P$
- **le facteur thermique isotherme γ_t :** $\gamma_t = -\frac{P}{V}\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T$.

Nous verrons que pour un gaz parfait ou semi-parfait, $\alpha_v = \beta_p = \gamma_t = 1$.

Remarque : $\beta_p.\gamma_t = -\frac{P}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P.\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T = -\frac{P}{T}\left(-\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v = \alpha_v$.

✓ **Facteurs calorifiques :**

On appellera facteur calorifique toute grandeur sans dimension dont la définition fait intervenir, en plus des fonctions d'état thermique P, V et T, des fonctions d'état calorifiques u, h, s, f, g, ...

A partir de α_v, β_p et γ_t, on peut définir une série de facteurs calorifiques en remplaçant v, P et T, successivement par u, h, s, f ou g.

Ainsi, les facteurs calorifiques : α_u, α_h, α_s, α_f, α_g, β_u, β_h, β_s, β_f, β_g, γ_u, γ_h, γ_s, γ_f, γ_g, ..., par exemple peuvent être exprimés à l'aide des relations suivantes :

$$\alpha_u = \frac{P}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_u,\ \alpha_h = \frac{P}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h,\ \alpha_s = \frac{P}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s,\ \alpha_f = \frac{P}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_f,\ \alpha_g = \frac{P}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_g,$$

$$\beta_u = \frac{V}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u,\ \beta_h = \frac{V}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_h,\ \beta_s = \frac{V}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s,\ \beta_f = \frac{V}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_f,\ \beta_g = \frac{V}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_g,$$

$$\gamma_u = -\frac{P}{V}\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_u,\ \gamma_h = -\frac{P}{V}\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_h,\ \gamma_s = -\frac{P}{V}\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_s,\ \gamma_f = -\frac{P}{V}\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_f,\ \gamma_g = -\frac{P}{V}\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_g.$$

D'une manière encore plus générale, on définit le facteur polytrope σ par :

$$\sigma = \frac{T}{v}\frac{ds}{dP}$$

Les transformations thermodynamiques à σ = constante s'appellent des transformations polytropes.

- pour une transformation isentrope : $s = cte \Rightarrow ds = 0 \Rightarrow \sigma = 0$;
- pour une transformation isobare : $P = cte \Rightarrow dP = 0 \Rightarrow \sigma = \infty$;
- pour une transformation isenthalpe : $h = cte \Rightarrow dh = vdP + Tds = 0$ (équation dérivée de l'équation de Gibbs) $\Rightarrow \sigma = -1$;
- pour une transformation isotherme : T = cte, on démontre que : $\sigma = -\frac{1}{\beta_P}$.

Ainsi, chaque fois qu'une grandeur est maintenue constante, on peut calculer σ de manière unique.

Remarque :

Pour les transformations isobare, isenthalpe et isentrope, la valeur de σ est une constante (respectivement ∞ , -1 et 0), et ne dépend plus de la nature du fluide : il s'agit de transformations polytropes particulières.

Le tableau suivant donne les valeurs de σ pour les valeurs constantes des variables P, V et T, et les fonctions massiques u, h et s :

Grandeur	P	V	T	u	h	s
σ	∞	$\frac{1}{\beta_p}\frac{1}{\gamma-1}$	$-\frac{1}{\beta_p}$	$\frac{-\gamma t}{\alpha_v + (1-\alpha_v)\gamma}$	-1	0

Tableau 3.2 : Valeurs de σ pour les variables p, v et T et les fonctions u, h et s.

$\gamma = \frac{c_p}{c_v}$ est le coefficient adiabatique défini par le rapport des capacités calorifiques massiques à pression constante c_p et à volume constant c_v.

Afin de simplifier l'écriture de certaines relations, il est parfois plus commode d'utiliser le facteur polytrope η défini par le rapport :

$$\eta = \frac{dh}{vdP} = 1 + \sigma$$

Les deux facteurs η et σ jouent des rôles identiques.

✓ **Chaleurs spécifiques :**

D'une façon générale, nous définissons une chaleur spécifique polytrope par la relation :

$$c_\sigma = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_\sigma \qquad (J.kg^{-1}.K^{-1})$$

En particulier, les chaleurs spécifiques à volume constant et à pression constante :

$$c_v = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v \qquad \text{et} \qquad c_p = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p$$

Dans le cas particulier où la transformation est réversible ($\delta r = 0$) :

$$ds = \frac{\delta q}{T} \qquad \text{ou} \qquad Tds = \delta q$$

Les relations précédentes donnant c_v et c_p s'écrivent aussi sous la forme :

$$c_V = \left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_V \quad \text{et} \quad c_P = \left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_P$$

Bien que ces écritures ne soient pas très correctes mathématiquement, puisque q est une grandeur de parcours et T est une fonction d'état, on retrouve ainsi la définition traditionnelle de la chaleur spécifique : ***c'est la quantité de chaleur qu'il faut fournir à l'unité de masse d'un corps pour élever de 1 degré sa température.***

V- Relations mathématiques entre fonctions d'état, facteurs thermiques et calorifiques et chaleurs spécifiques :

✓ Relations de Maxwell

Les fonctions **u, h, f** et **g** sont des fonctions d'état, leurs différentielles s'écrivent :

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s dv + \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v ds$$
$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_s dP + \left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_P ds$$
$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_v dT$$
$$dg = \left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_P dT$$

Par identification avec les équations fondamentales de Gibbs :

$$du = -P.dv + T.ds$$
$$dh = v.dP + T.ds$$
$$df = -P.dv - s.dT$$
$$dg = v.dP - s.dT$$

on obtient les dérivées partielles :

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s = -P = \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T \qquad (3.12)$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v = T = \left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_P \qquad (3.13)$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_s = v = \left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_T \qquad (3.14)$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_v = -s = \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_P \qquad (3.15)$$

L'application du théorème de Schwartz pour un potentiel thermodynamique quelconque $\phi(x,y)$ permet d'écrire :

$$\frac{\partial}{\partial y}\left[\left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)_y\right] = \frac{\partial}{\partial x}\left[\left(\frac{\partial \phi}{\partial y}\right)_x\right].$$

L'application de ce théorème pour les différentielles : **du, dh, df et dg** permet d'obtenir les quatre relations suivantes, appelées " **Relations de Maxwell** " :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial s}\right)_v = -\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s \qquad (3.16)$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s \qquad (3.17)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T \qquad (3.18)$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T \qquad (3.19)$$

Ces relations permettent notamment de définir les variables thermodynamiques : température T, pression P, volume V et entropie S.

Selon (3.12) : $P = -\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s \rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial s}\right)_v = -\frac{\partial}{\partial s}\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s = \frac{\partial^2 u}{\partial s \partial v}$

Selon (3.13) : $T = \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v \rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = \frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v = \frac{\partial^2 u}{\partial v \partial s}$

Or : $\frac{\partial^2 u}{\partial s \partial v} = \frac{\partial^2 u}{\partial v \partial s} \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial s}\right)_v = -\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s$

Exprimons les quatre relations de Maxwell en fonction des variables p, v, T, s, des chaleurs massiques c_p et c_v et des facteurs thermiques α_v et β_p.

Selon (3.16) : $\left(\frac{\partial P}{\partial s}\right)_v = -\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v$.

A partir des expressions de $\alpha_v = \frac{P}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v$ et $c_v = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v$, on tire :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \frac{P}{T\alpha_v} \qquad \text{et} \qquad \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v = \frac{T}{c_v}.$$

D'où la première relation de Maxwell ; $\left(\frac{\partial P}{\partial s}\right)_v = -\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = \frac{P}{\alpha_v . c_v}$

Selon (3.17) : $\left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_P$

A partir des expressions de $\beta_p = \frac{V}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P$ et $c_p = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P$, on tire :

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{V}{T\beta_p} \qquad \text{et} \qquad \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_P = \frac{T}{c_p}$$

D'où la deuxième relation de Maxwell : $\left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s = \frac{V}{\beta_p . c_p}$

Selon (3.18) : $$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v} = \frac{P}{T.\alpha_v}$$

D'où la troisième relation de Maxwell : $$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \frac{P}{T.\alpha_v}$$

Selon (3.19) : $$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p} = \frac{V}{T.\beta_P}$$

D'où la quatrième relation de Maxwell : $$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T = \frac{V}{T.\beta_P}$$

Ces relations sont très importantes car elles sont tout à fait générales, et expriment la variation de l'entropie en fonction de la pression ou du volume à l'aide des facteurs thermiques α_V et β_P et des chaleurs spécifiques c_V et c_p qui sont des grandeurs facilement mesurables.

✓ **Dérivés partielles. Différentielles de fonctions d'état**

Pour déterminer la dérivée partielle $\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z$ d'une fonction d'état X par rapport à une autre fonction d'état Y à Z constante, on se base sur les relations de Maxwell, l'équation fondamentale de Gibbs et ses équations dérivées.

Exemples :

1- Expression différentielle de l'entropie s en fonction des variables d'état T et v

ds étant une différentielle totale, elle s'écrit :

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T dv$$

La dérivée partielle : $$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_v \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v$$

Selon la première relation de Maxwell : $$\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_v = \frac{\alpha_v.c_v}{P}$$

A partir de l'expression de $\alpha_v = \frac{P}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v$: $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \frac{P}{\alpha_v.T}$

D'où : $$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{\alpha_v.c_v}{P}\frac{P}{\alpha_v.T} = \frac{c_v}{T}$$

Selon la troisième relation de Maxwell : $$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \frac{p}{\alpha_v.T}$$

D'où l'expression différentielle de l'entropie s :

$$ds = c_v\frac{dT}{T} + \frac{P}{\alpha_v.T}dv \quad (3.20)$$

2- Expression différentielle de l'entropie s en fonction des variables d'état T et P

La différentielle ds s'écrit :

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T dP$$

La dérivée partielle : $\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_P \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$

Selon la deuxième relation de Maxwell : $\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_P = \frac{\beta_P . c_P}{v}$

Selon la quatrième relation de Maxwell : $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{v}{\beta_P . T}$

D'où : $\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = \frac{\beta_P . c_P}{v} \frac{v}{\beta_P . T} = \frac{c_P}{T}$

Selon la quatrième équation de Maxwell : $\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T = - \frac{v}{\beta_p . T}$

D'où la nouvelle expression différentielle de l'entropie s :

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - \frac{v}{\beta_p . T} dP \qquad (3.21)$$

3- Expression différentielle de l'énergie interne u en fonction des variables T et v

Selon l'équation fondamentale de Gibbs :

$$du = - Pdv + Tds$$

or : $$ds = c_v \frac{dT}{T} + \frac{P}{\alpha_v . T} dv$$

$\Rightarrow$ $$du = c_v \, dT + P \left(\frac{1 - \alpha_v}{\alpha_v}\right) dv$$

4- Expression différentielle d'autres fonctions d'état thermodynamiques

En posant : $a_V = \alpha_V . c_V$, $a_P = \beta_P . c_P$, et $i = \frac{Pv}{T}$, les tableaux suivants regroupent les dérivées partielles des fonctions d'état thermodynamiques en fonction des variables P, v, T, et σ (tableau 3.3.a), et des variables u, h, f, g et s (tableau 3.3.b).

Différentielle	P	v	T	σ
- P δv	- i	0	$-\alpha_v$	$a_v + \sigma.i$
v δP	0	i	$-\beta_p$	a_p
δT	β_p	α_v	0	$1+\sigma.\beta_p$
δu	$a_p - i$	a_v	$1-\alpha_v$	$a_v + \sigma(a_p - i)$
δh	a_p	$a_v + i$	$1-\beta_p$	$(1+\sigma).a_p$
T δs	a_p	a_v	1	$\sigma.a_p$
δf	$-\beta_p.s - i$	$-\alpha_v.s$	$-\alpha_v$	$a_p - (1+\sigma.\beta_p).s - \sigma.i$
δg	$-\beta_p.s$	$-\alpha_v.s + i$	$-\beta_p$	$a_p - (1+\sigma.\beta_p).s$

Tableau 3.3.a : Dérivées partielles de fonctions d'état thermodynamiques en fonction des variables p, v, T et σ.

Différentielle	u	h	f	g	s
- P δv	$-a_v$	$-(a_v + i)$	$\alpha_v.s$	$-\alpha_v.s - i$	$-a_v$
v δP	$-(a_p - i)$	$-a_p$	$\beta_p.s + i$	$-\beta_p.s$	$-a_p$
δT	$-(1-\alpha_v)$	$-(1-\beta_p)$	α_v	β_p	- 1
δu	0	$a_p - (a_v + i)$	$a_v - (1-\alpha_v).s$	$(a_p - i) - (1-\alpha_v).s$	$-a_v$
δh	$(a_v + i) - a_p$	0	$(a_v + i) - (1-\beta_p).s$	$a_p - (1-\beta_p).s$	$-a_p$
T δs	a_v	a_p	$-s + a_v$	$-s - a_p$	0
δf	$(1-\alpha_v).s - a_v$	$(1-\beta_p).s - (a_v + i)$	0	$i - (\alpha_v - \beta_p).s$	$s - a_v$
δg	$(1-\alpha_v).s - (a_p - i)$	$(1-\beta_p).s - a_p$	$(\alpha_v - \beta_p).s - i$	0	$s - a_p$

Tableau 3.3.b : Dérivées partielles de fonctions d'état thermodynamiques en fonction des variables d'état u, h, f, g s.

L'utilisation de ces tableaux se résume comme suit :

Soit à calculer la dérivée partielle de X par rapport à Y à Z constante $\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z$:

On écrit cette dérivée partielle sous forme d'un rapport $\frac{N}{D}$, avec $N = (\partial X)_Z$ et $D = (\partial Y)_Z$.

$(\partial X)_Z$ se déduit du tableau en cherchant l'intersection de la ligne contenant ∂X avec la colonne contenant Z, et on fait de même pour $(\partial Y)_Z$.

On calcule ensuite le rapport $\frac{(\partial X)_Z}{(\partial Y)_Z} = \frac{N}{D}$.

Calculons par exemple, à partir du tableau, la différentielle **du** en fonction des variables **T** et **v**.

u étant une fonction d'état, sa différentielle s'écrit $du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv$. Cela revient donc

à calculer $\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$ et $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T$. Ecrivons alors $\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$ sous la forme $\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = \frac{(\partial u)_v}{(\partial T)_v}$, et $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T$

sous la forme $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = \frac{(\partial u)_T}{(\partial v)_T}$.

D'après le tableau (3.3.a), l'intersection de la quatrième ligne relative à la variation δu et la première colonne relative à la variable **v** nous donne : $(\partial u)_v = a_v = \alpha_v . c_v$.

Ensuite, l'intersection de la troisième ligne relative à la variation δT et la première colonne relative à la variable **v** nous donne : $(\partial T)_v = \alpha_v$.

D'où : $$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = c_v .$$

De la même façon pour $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = \frac{(\partial u)_T}{(\partial v)_T}$, le tableau (3.3.a) permet d'avoir : $(\partial u)_T = 1 - \alpha_v$ (ligne 4, colonne 3), ensuite $(\partial v)_T = \frac{\alpha_v}{p}$ (ligne 1, colonne 3).

D'où : $$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = \frac{1-\alpha_v}{\alpha_v} p .$$

Finalement : $$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv = c_v dT + P\left(\frac{1-\alpha_v}{\alpha_v}\right) dv .$$

✓ **Relations entre facteurs thermiques, facteurs calorifiques et chaleurs spécifiques**

Par élimination de ds entre les équations (3.20) et (3.21) on obtient :

$$c_p - c_v = \frac{P}{\alpha_v} . \frac{dv}{dT} + \frac{v}{\beta_p} . \frac{dP}{dT}$$

A pression constante : $$c_p - c_v = \frac{P}{\alpha_v} . \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

Or, selon la quatrième relation de Maxwell : $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{v}{\beta_P . T}$

$$\Rightarrow \quad c_p - c_v = \frac{1}{\alpha_v \beta_p} . \frac{Pv}{T} \qquad (3.22)$$

Cette relation est connue sous le nom de " **Formule de Mayer généralisée** ".

Cas particuliers :

1- Pour l'unité de masse d'un gaz parfait, l'équation d'état est :

$$Pv = rT .$$

Les facteurs thermiques se réduisent à $\alpha_v = \beta_P = 1$, la relation (3.22) se réduit alors à :

$$c_P - c_v = r$$

Cette relation est connue sous la " **Formule de Mayer** ".

2- Pour un liquide ou un solide, le volume massique v varie très peu en fonction de la pression P et de la température T, on peut donc admettre, pour des problèmes simples, que v ≅ constante, ⇒ $dv = 0$.

⇒ la masse volumique $\rho = \frac{1}{v} = cte$ ⇒ $d\rho = 0$.

De façon plus précise, l'expérience montre que pour un liquide ou un solide :

- $\alpha_v = \frac{P}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v > 0$, cela veut dire que lorsqu'on chauffe un liquide ou un solide à volume constant, sa pression augmente (à l'exception de certains corps pour des températures bien déterminées).
- $\beta_P = \frac{v}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P$ tend vers l'infini, cela veut dire que lorsqu'on chauffe un liquide ou un solide à pression constante, son volume varie très peu.
- $\gamma_t = -\frac{P}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T$ tend vers 0, cela veut dire que lorsqu'on comprime un liquide ou un solide à température constante, son volume varie très peu.

Pour un liquide ou un solide, on adoptera donc les expressions approchées :

$$c_P \cong c_V = c \qquad du = c.dT \qquad dh = c.dT + vdP \qquad ds = \frac{c}{T}.dT$$

Avec $\gamma = \frac{c_P}{c_V}$, et selon (3.22) on déduit les relations :

$$c_v = \frac{1}{\gamma - 1} \cdot \frac{1}{\alpha_v \beta_p} \cdot \frac{Pv}{T} \qquad\qquad c_p = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \cdot \frac{1}{\alpha_v \beta_p} \cdot \frac{Pv}{T}.$$

****